

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-67914

(P2000-67914A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマコード* (参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-227691

(22) 出願日 平成11年8月11日(1999.8.11)

(31) 優先権主張番号 09/133799

(32) 優先日 平成10年8月13日(1998.8.13)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 594066785

ウィルソン グレイトパッチ リミテッド
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14031、
クラレンス、ワーリー ドライヴ 10、
000

(72) 発明者 ホン カン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、
イースト アムハースト、オデッサ コー
ト 22

(74) 代理人 100068032

弁理士 武石 靖彦 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能な電気化学電池の低温度での放電のための非水性有機電解液

(57) 【要約】

【課題】 低温での良好な充電/放電特性を有するリチウムイオン電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 上記の課題は、a) アルカリ金属でインターカレートする負電極、b) アルカリ金属でインターカレートする電極活物質からなる正電極、および、c) 負電極および正電極を活性化する電解液からなり、電解液は4要素非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されたアルカリ金属塩を含むことを特徴とする電気化学電池によって解決できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) アルカリ金属でインターカレートする負電極、

b) アルカリ金属でインターカレートする電極活物質からなる正電極、および、

c) 前記負電極および前記正電極を活性化する電解液からなり、前記電解液は4要素非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されたアルカリ金属塩を含むことを特徴とする電気化学電池。

【請求項2】 前記電解液は、ジメチルカーボネート、ジェチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートおよびエチルプロピルカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の線形カーボネートからなることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項3】 前記電解液は、少なくとも3種類の線形カーボネートからなることを特徴とする請求項2に記載の電気化学電池。

【請求項4】 前記電解液は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジェチルカーボネートからなることを特徴とする請求項3に記載の電気化学電池。

【請求項5】 前記電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびビニレンカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の環状カーボネートからなることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項6】 前記電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジェチルカーボネートからなることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項7】 前記エチレンカーボネートは約10～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは約5～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは約5～50体積%の範囲であり、前記ジェチルカーボネートは約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項6に記載の電気化学電池。

【請求項8】 前記電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 LiO_2 、 SCF_2CF_3 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、および LiCF_3SO_3 、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項9】 前記アルカリ金属はリチウムであることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項10】 前記負電極は、コークス、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維およびガラス状炭素、並びに上記物質の混合物からなる群から選択される負電極活物質からなることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項11】 前記負電極活物質は、フッ素樹脂バインダーと混合されていることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項12】 前記正電極は、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガン、並びに上記物質の混合物の酸化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項13】 前記正電極活物質は、フッ素樹脂バインダーと混合されていることを特徴とする請求項12に記載の電気化学電池。

【請求項14】 前記正電極活物質は、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、ニッケル粉末、アルミニウム粉末、チタン粉末およびステレンス鋼、並びに上記物質の混合物からなる群から選択される導電性添加材と混合されていることを特徴とする請求項12に記載の電気化学電池。

【請求項15】 a) リチウムとインターカレートする負電極、

b) 電極活物質からなり、リチウムとインターカレートする正電極、および

c) 前記アノードおよび前記カソードを活性化する電解液からなり、前記電解液はエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジェチルカーボネートからなる4要素の非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されるアルカリ金属塩を含むことを特徴とする電気化学電池。

【請求項16】 前記エチレンカーボネートは約10～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは約5～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは約5～50体積%の範囲であり、前記ジェチルカーボネートは約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項15に記載の電気化学電池。

【請求項17】 前記電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 LiO_2 、 SCF_2CF_3 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、および LiCF_3SO_3 、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項15に記載の電気化学電池。

【請求項18】 a) アルカリ金属とインターカレートする負電極を用意する工程、

b) 前記アルカリ金属とインターカレートする電極活物質からなる正電極を用意する工程、および、

c) 4要素の非水性カーボネート溶媒混合物中に溶解されるアルカリ金属塩を含む電解液で前記負電極および前記正電極を活性化する工程からなる電気化学電池の製造方法。

【請求項19】 前記電解液は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロビルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルブロビルカーボネートおよびエチルブロビルカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の線形カーボネートからなることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】 前記電解液は、少なくとも3種類の線形カーボネートからなることを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項21】 前記電解液は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートからなることを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびビニレンカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択される少なくとも1種類の環状カーボネートからなることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項23】 前記電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートからなることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項24】 前記エチレンカーボネートは約10～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは約5～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは約5～50体積%の範囲であり、前記ジエチルカーボネートは約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項25】 前記電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_2\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、および LiCF_3SO_3 、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項26】 前記アルカリ金属はリチウムであることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項27】 前記負電極は、コークス、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維およびガラス状炭素、並びに上記物質の混合物からなる

群から選択される負電極活物質からなることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項28】 前記正電極は、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガン、並びに上記物質の混合物の酸化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項29】 a) 触媒の存在下でジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートを共に混合してジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートからなる平衡状態の第1の溶媒混合物を調製する工程、

b) エチレンカーボネートと前記第1の溶媒混合物とを混合して、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチレンカーボネートからなる第2の溶媒混合物を調製する工程、

c) 前記第2の溶媒混合物中にアルカリ金属塩を溶解して電解液を調製する工程、および

d) アルカリ金属とインターカレートする負電極と、アルカリ金属とインターカレートする関連する正電極とを活性化する工程とからなる電気化学電池の製造方法。

【請求項30】 前記エチレンカーボネートは約10～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは約5～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは約5～50体積%の範囲であり、前記ジエチルカーボネートは約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項29に記載の方法。

【請求項31】 前記アルカリ金属はリチウムであることを特徴とする請求項29に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換することに関する。さらに詳しくは、本発明は、再充電可能なアルカリ金属電気化学電池、特にリチウムイオン電池を活性化するための非水性電解液に関するものである。このような電池は、長いサイクル寿命と低温度での充電/放電実施のために設計されているものである。

【0002】

【従来の技術】カーボネートを基本とする電解液で活性化したリチウムイオン電池は、室温において1,000回以上の充電/放電サイクルを行えることが知られている。しかしながら、低温度、例えば、 -20°C よりも低い温度でのそのような電池の弱い放電またはサイクル挙動は、この分野の技術において達成されない課題のままである。この問題に対する最も大きな貢献の1つは、一般に使用されている有機カーボネート電解液系の弱い導電性であるが、これは -10°C よりも低い温度で凝固する。例えば、 $\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ の体積比の混合

物中に溶解された1.0MのLiPF₆。からなる電解液は、-11℃の凝固点を有している（参照実施例11の電解液9）。また、EC:DEC=50:50~25:70の体積比の混合物中に溶解された1.39MのLiPF₆。からなる電解液は、-15℃よりも高い凝固点を有している（S.T. Mayer等による報告）。結果として、2要素のカーボネート電解液で活性化されたリチウムイオン電池は、-15℃よりも低い温度で効率的に充電/放電のサイクルを行うことができない。

【0003】この問題に対する1つの解決方法は、カーボネートに加えて、有機の溶媒構成成分を含む電解液を使用することである。例えば、有機エステル共同溶媒を含む電解液で活性化されたリチウムイオン電池は、良好な低温放電特性を示すことが知られている（1996年3月4日~7日、フロリダ州 ポカトンで開かれた一次電池および二次電池の技術と実施に関する第13回国際セミナーにおける発表、PolyStor社のS.T. Mayer, H. C. Yoon, C. Bragg, およびJ.H. Lee; E.J. Plichta, S. Slane, Journal of Power Sources 69, 41~45, 1997; Y. Ein-Eli, S.R. Thomas, R. Chadha, T.J. Blakley, およびV.R. Koch, J. Electrochem. Soc., 144, 823~829, 1997）。さらに、オクノ等の米国特許第5,256,504号は、リチウムイオン電池を活性化するためのエチレンカーボネート（EC）およびエステルのメチルアセテートおよびメチルプロピオネートからなる混合溶媒電解液に関して記載されている。この溶媒系は、ECとDECの混合溶媒系からなる電解液で活性化された電池に比べて、改良された低温度（-10℃）放電特性を示す。また、多くの研究者は、有機エステル溶媒が有機カーボネートとの共同溶媒として使用される場合の同様の観測を報告している。しかしながら、混合されたカーボネートおよびエステルの溶媒系の電解液が従来のカーボネートを基本とする電解液よりも低温度で高い導電性を示すが、有機エステルは、一般に低い融点と低い粘度を有することが知られている。

【0004】さらに、共同溶媒として有機エステルを含む電解液で活性化されたリチウムイオン電池が、改良された低温度放電特性を示すことが知られているが、これは電池のサイクル寿命を犠牲にして達成されている。室温でサイクルさせた場合に、共同溶媒としての有機エステルを含む電解液で活性化されたリチウムイオン電池は、有機カーボネート溶媒のみを含む電解液で活性化された同様の電極カップルを有する電池よりも著しく高い容量減退を示す。この不利益な効果は、おそらく高電圧のカソード材料の存在下における有機エステルの酸化的不安定性に起因すると考えられる。

【0005】本発明によると、低温度放電および容量減退問題は、アルカリ金属再充電電池、特にリチウムイオン電池を、電解液中に有機カーボネート溶媒からなる4要素混合物で活性化することによって避けられることが

知られている。この4種類の混合物を構成するカーボネート溶媒および溶媒混合物比は、-20℃よりも低い温度で放電できるリチウムイオン電池を提供し、しかも、良好なサイクル特性を示すように選択される。同時に、室温における本発明の電池のサイクル性能は、従来の2要素カーボネート溶媒電解液で活性化された同様の電極化学系の再充電電池と同じくらい良好に維持される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、非水性有機カーボネート溶媒の新規な4要素混合物からなる電解液でリチウムイオン電池を活性化することによって、それらの低温での充電/放電特性を改良することである。本発明の更なる課題は、従来の2要素カーボネート、および混合カーボネート/エステル電解液で活性化された同様の電極化学構成の電池と比較して、サイクル寿命を改良することのできるリチウムイオン電池の電解液を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的は、本発明によると、リチウムイオン電池を活性化する電解液のための4要素混合溶媒によって達成される。この溶媒系は、有機カーボネートのみを含んでいる。特に、好適な溶媒混合物はEC:DMC:EMC:DECである。ここで、ECは約10~50体積%の範囲であり、DMCは約5~75体積%の範囲であり、EMCは約5~50体積%の範囲であり、DECは約3~45体積%の範囲である。この溶媒系は、良好な低温度放電特性およびサイクル特性を有する電池を提供する。

【0008】本発明の上記の課題は、次の説明と添付図面を参照することによって当業者にさらに明らかとなる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に従って作製された二次電気化学電池は、アルカリ金属リチウム、ナトリウム、カリウムなどの元素周期律表のIA、IIAまたはIIIB族から選択されるアノード活物質を含んでいる。好適なアノード活物質はリチウムからなる。

【0010】二次電気化学系においてアノード電極は、アルカリ金属、好ましくは、リチウムをインターカレートおよび脱インターカレートできる材料からなる。リチウム種を可逆的に保持できる種々の形態の炭素（例えば、コークス、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ガラス状カーボンなど）からなる炭素質アノードが好ましい。グラファイトは、その比較的高いリチウム保持容量のため、特に好ましい。炭素の形態に関係なく、炭素質材料の繊維は、特に有益である。なぜなら、繊維は優れた機械的特性を有しており、繰返される充電/放電サイクル中の退化に耐え得る剛直な電極を作製できる。さらに、炭素繊維の高表面積により急速な充電/放電速度が可能となる。二次電気化学電池の

アノードのための好適な炭素質材料は、タケウチ等の米国特許第5,443,928号に記載されている。なお、この特許は、本発明の譲受人に譲り受けられており、ここに参照として組み込まれる。

【0011】一般的な二次電池アノードは、約3~10重量パーセントのバインダー材料と約90~97重量パーセントのグラファイトとを混合することによって作製される。バインダー材料としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリエチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)、ポリアミドおよびポリイミド、並びに上記物質の混合物などのフッ素樹脂粉末が挙げられる。この電極活混合物は、ニッケル、ステンレス鋼または銅の箔またはスクリーンなどからなる集電体への、活混合物のキャスト、プレス、圧延または他の接触によって設けられる。

【0012】さらに、アノード部は、アノード集電体と同一材料、すなわち好ましくは、ニッケルからなる延長タブまたはリードを有しており、これはケースが負極の電池の導電性金属からなる電池ケースに溶接などによってそこに接触させて一体形成されている。また、アノードは、ボビン型、シリンダー、ベレットなどの他の形状に形成されていて、低表面積の電池設計を達成している。

【0013】二次電池のカソードは、好ましくは、空气中で安定であり、しかも、容易に扱えるリチウム化材料から構成されている。このような空气中で安定なリチウム化カソード材料の例としては、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルトおよびマンガンなどの金属の酸化物、硫化物、セレン化合物およびテルル化合物が挙げられる。好適な酸化物としては、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$ および $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ が挙げられる。

【0014】電気化学電池に組み込むための電極を作製する前に、このリチウム化された活物質は、好ましくは、導電性添加材と混合される。好適な導電性添加材としては、アセチレンブラック、カーボンブラックおよび/またはグラファイトが挙げられる。粉末状のニッケル、アルミニウム、チタンおよびステンレス鋼などの金属も上記活物質と混合させた際の導電性希釈材として有用である。さらに電極は、好ましくは、粉末形態にあるフッ素樹脂バインダー、例えば、PTFE、PVDF、ETFE、ポリアミドおよびポリイミド、並びに上記物質の混合物からなる。

【0015】このような二次電池を放電するために、カソードを構成するリチウムイオンは、外的発生の電気的ポテンシャルを適用することによって炭素質アノードにインターカレートされて電池を再充電する。この適用された再充電している電気的ポテンシャルは、アルカリ金

属イオンをカソード材料から電解液を通して炭素質アノードに引き出して、アノードを構成する炭素を飽和させる役割を果たす。得られる Li_xC 。電極は、0.1~1.0の範囲の x を有している。電池は次に、電気的ポテンシャルを備え、通常方法に従って放電される。

【0016】他の二次電池の構成は、アノードが電池に組み込まれる前に、活性なアルカリ材料で炭素質材料をインターカレートして成る。この場合、カソード体は固体であり、二酸化マンガン、酸化バナジウム銀、酸化バナジウム銀銅、二硫化チタン、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄およびフッ化炭素などの材料からなる。しかしながら、このアプローチは、電池の外部でリチウム化炭素を取り扱わなければならないという問題によって不利になる。リチウム化炭素は、空気と接触した場合に反応して爆発生成物になる。

【0017】本発明の二次電池は、アノード活性電極とカソード活性電極との間の物理的分離を行うためのセパレーターを有している。このセパレーターは電気的絶縁材料からなり、電極間の内部電気短絡を回避する。また、このセパレーターはアノードおよびカソードの活物質と化学的に反応せず、また、電解液と反応せず、しかも、電解液に不溶である。さらに、セパレーター材料は、電池の電気化学反応の際に、そこを通して電解液の流通を可能にするのに十分な多孔度を有している。一般的に、セパレーターの形状はシート状であり、これはアノードおよびカソードの電極間に配置される。アノードは蛇状の構造体に折り畳まれていて、この間に多数のカソードプレートが配置されて電池ケースに受け入れられているか、または電極の組み合わせが巻回されて、円筒型の「ゼリーロール」の構造体になっている。

【0018】例示されるセパレーター材料としては、ポリエチレンテトラフルオロエチレンおよびポリエチレンクロロトリフルオロエチレンのフッ素ポリマー繊維からなる繊維物を、単独使用するか、またはフッ素ポリマー微孔性フィルムに積層して使用されるものが挙げられる。他の好適なセパレーター材料としては、不織ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラス繊維材料、セラミックス、商品名 ZITEX (Chemplast Inc.) のもと市販されているポリテトラフルオロエチレン膜、商品名 CELGAD (Celanese Plastic Company, Inc.) のもと市販されているポリプロピレン膜および商品名 DEXIGLAS (C.H. Dexter, Div., Dexter Corp.) のもと市販されている膜が挙げられる。

【0019】アルカリ金属電気化学電池、特に十分に充電されたリチウムイオン電池を活性化するための電解液溶媒系の選択は、カソード材料の高いポテンシャル ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の場合、 Li/Li^+ に対して 4.3V まで) およびアノード材料の低いポテンシャル (グラファイトの場合、 Li/Li^+ に対して 0.01V) に起因して非常に制限される。本発明によると、好適な非水

性電解液は、非水性溶媒の溶解された無機塩から構成され、さらに好ましくは、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）およびエチルプロピルカーボネート（EPC）、並びに上記物質の混合物から選択されるジアルキル（非環状）カーボネートと、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）およびビニレンカーボネート（VC）、並びに上記物質*

の混合物から選択される環状カーボネートとからなる有機カーボネート溶媒の4要素混合物中に溶解されたアルカリ金属塩である。有機カーボネートは、一般にそのような電池の化学構成のための電解液溶媒系に使用される。これはそれらがカソード材料に対する高い酸化安定性とアノード材料に対する良好な動的安定性を示すからである。表1にこれらのカーボネート溶媒の物性を掲載する。

【0020】

【表1】

溶 媒	MP (°C)	BP (°C)	ϵ (25°C)	η (cP, 20°C)
EC	36.5	238	95.3	1.85 (40°C)
PC	-54.5	242	64.4	2.51
BC	-53	240	53	3.2
VC	22	162	---	---
DMC	3	90	3.12	0.59
EMC	-55	109	---	0.66 (25°C)
DEC	-43	127	2.82 (20°C)	0.75
DPC	---	167	---	---
MPC	-49	130	---	0.9
EPC	-81	148	---	0.92 (25°C)

【0021】表1から環状カーボネートのエチレンカーボネート（EC）およびビニレンカーボネート（VC）は、Baekerらの米国特許第5,712,059号に記載されるように、0°Cよりも高い融点を有していることがわかる。それ故、これらの溶媒で調製された電解液は、室温で良好に機能するが、低温では電解液の凍結に起因して良好に機能しない。また、高誘電率の溶媒であるプロピレンカーボネート（PC）およびブチレンカーボネート（BC）は、その低い融点に起因して低温実施に好適である。しかしながら、これらの溶媒は、リチウム化中にグラファイト電極を不導体化できないので、アノード活物質のようなグラファイトからなるリチウムイオン電池には好適ではない。すなわち、グラファイト電極の場合、ECおよびVCは、高誘電率溶媒成分として使用するための最良の選択である。

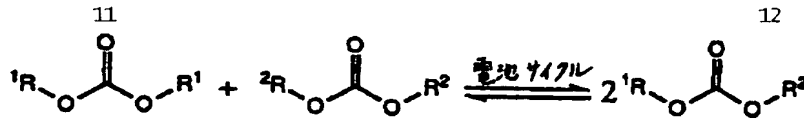
【0022】DMC以外のすべての線形カーボネート溶媒は、-40°Cより低い融点を有している。しかしなが

ら、それらはDMCの粘度よりも高い。例えば、DECは-43°Cという比較的低い融点を有しているが、DECから調製された電解液が低温で高い導電率になるということを必ずしも意味しない。従来技術の項で説明したように、1.39MのLiPF₆/EC:DEC=50:50~25:75からなる電解液は、-15°Cよりも高い凝固点を有している（S.T. Mayerらの報告）。

【0023】リチウムイオン電池のサイクル性能に影響を与える他の因子は、アノードおよびカソードに対する電解液の安定性である。電池を活性化するために最初にケース内に充填される電解液の化学組成は、充電/放電サイクル中に化学反応を受ける（E.S. Takeuchi, H. Gan, M. Palazzo, R.L. LeisingおよびS.M. Davis, J. Electrochem. Soc. 144, 1944-1948, 1997に報告）。この反応は次の式で表される。

【0024】

【式1】



【0025】この現象は、すでに平衡状態にあるカーボネート溶媒混合物で開始することによってほぼ避けられる。この種の電解液の調製方法は、「再充電可能なアルカリ金属電池のための非対称有機カーボネートを合成する方法および非水性有機電解液を調製する方法」の名称で出願された米国特許出願No. 08/865, 236において詳細に説明されている。なお、この特許は本発明の譲受人に譲受けられており、その開示事項はここに参照として組み込まれる。

【0026】それ故、低温実施のために設計されたリチウムイオン電池を活性化するための4要素混合溶媒系を調製するに際して、この電解液が調製後に平衡状態になり、電池サイクル中に顕著な化学組成の変化を受けない場合には、幾つかの要因が考えられる。これには、構成成分のカーボネート溶媒の酸化安定性、平衡状態の溶媒混合物の化学安定性、グラファイト電極に対する電解液の不導態化効果、電解液の凝固点および電解液の低温度導電性の増加が挙げられる。一般的に使用される高誘電率（環状カーボネート）溶媒の場合、エチレンカーボネートがビニレンカーボネートよりも優れている。低粘度（線形カーボネート）溶媒では、分子の寸法が小さくなればなるほど、化合物の同一分類内において溶媒の粘度は低くなる。すなわち、DMCはEMCよりも優れており、EMCはDECよりも優れている。

【0027】上記の考察に基づいて、本発明による電解液は、EC:DMC:EMC:DECの溶媒混合物からなる。種々のカーボネート溶媒に対する好適な体積パーセントの範囲は、約10～50%の範囲のEC、約5～75%の範囲のDMC、約5～50%の範囲のEMC、および約3～45%の範囲のDECである。この4要素カーボネート混合物を含む電解液は、-50℃よりも低い凝固点を示す。このような混合物で活性化されたリチウムイオン電池は、室温で非常に良好なサイクル挙動を示すとともに、-20℃よりも低い温度で良好な放電および充電/放電サイクル挙動を示す。

【0028】また、アノードからカソードにアルカリ金属イオンを輸送するための媒体として有用な公知のリチウム塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄、LiGaCl₄、LiC(SO₂CF₃)₂、LiNO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiSCN、LiO₂SCF₂CF₃、LiC₆F₅SO₃、LiO₂CCF₃、Li

SO₃F、LiB(C₆H₅)₄、およびLiCF₃SO₃、並びに上記物質の混合物が挙げられる。好適な塩濃度は、約0.8～1.5Mの範囲である。

【0029】ここに記載される電池の集合体は、好ましくは、巻回要素の電池の形態にある。すなわち、作製されたカソード、アノードおよびセパレーターは、共に巻回されてゼリーロールタイプの配置、すなわち「巻回要素電池スタック」となっており、アノードは巻回物の外側にあり、電池のケースと電気的に接触してケースが負極の配置になっている。好適な上部および底部の絶縁体を使用して、この巻回電池スタックは、好適な寸法の金属製ケースに挿入される。金属製ケースは、ステンレス鋼、軟鋼、ニッケルメッキした軟鋼、チタンまたはアルミニウムなどの材料からなるが、電池の部品とともに使用して化学反応を起こさない限り、金属材料がこれに限定されない。

【0030】電池のヘッダーは、ガラス金属シール/端子ピンフィードスルーを収容するための第1の孔と、電解液充填のための第2の孔とを有する金属製のディスク状の形態を有している。使用されるガラスは、耐腐食性のものであり、50重量%までのシリコン、例えば、CABAL12、TA23、FUSITE425またはFUSITE435などを含んでいる。正極端子ピンフィードスルーは、好ましくは、モリブデンからなるが、チタン、アルミニウム、ニッケル合金またはステンレス鋼も使用できる。電池のヘッダーは、電気化学電池の他の部分と化学反応を起こさない要素からなり、しかも、耐腐食性のものである。カソードリードはガラス金属シール中の正極の端子ピンに溶接され、ヘッダーは電極スタックを含むケースに溶接される。その後、電池は上記の電解液で充填され、充填孔にステンレス鋼ボールを精密溶接などして密閉シールされる。上記の集合体は、本発明の実施例としての二次電池のための好適な構成であるケースが負極の電池に関して記載している。しかしながら、当業者に周知のように、本発明の電気化学系は、ケースが正極の配置に構成してもよい。

【0031】次の実施例は、本発明の電気化学電池に関して記載されており、それらは発明者が本発明を実施するに当たって最良の実施形態と考えるものを示すが、本発明は、これに限定されるわけではない。

【0032】

【実施例】実施例I

カーボネート溶媒混合物の調製

1. 混合物1の合成

2:1モル比(体積比58:42)のDMC(160ml)およびDEC(84ml)を500mlフラスコ中で混合した。0.1gのLiOCH₃からなる触媒を混合物に添加して12時間還流した。ガスクロマトグラフィー(GC)分析は、反応混合物がDMC:EMC:DECの体積比が40:45:15の平衡に達したことを示している。次に、この反応混合物を、47mmのガラス繊維フィルター、タイプA/E(ゲルマンサイエンス製)に通して濾過した。透明な溶液(混合物1)が得られた。

【0033】2. 混合物2の合成

1:1モル比(体積比41:59)のDMC(82ml)およびDEC(118ml)を500mlフラスコ中で混合した。0.1gのLiOCH₃からなる触媒を混合物に添加して12時間還流した。ガスクロマトグラフィー(GC)分析は、反応混合物がDMC:EMC:DECの体積比が20:50:30の平衡に達したことを示している。次に、この反応混合物を、47mmのガラス繊維フィルター、タイプA/E(ゲルマンサイエンス製)

*ス製)に通して濾過した。透明な溶液(混合物2)が得られた。

【0034】上記実施例は、合成方法を例示する。平衡状態の溶液混合物の最終的な体積比は、最初の溶媒組成の比を変えることによって調製され得る。例えば、最終的な反応混合物中のEMCの比は、DMC:DECがそれぞれ4:2~2:4の初期比の場合、約41%~48%の範囲になる。さらに、最終的な溶媒混合比は、少なくとも1種類の溶媒成分をさらに加えることによって、非平衡状態の混合物に改質され得る。当業者に明らかのように、溶媒混合物は、適切な量の純粋なDMC、EMCおよびDECを混合することによって調製され得る。

【0035】実施例II

電解液の調製およびその特性

8個の新しい電解液を、ECと混合物1または混合物2とを2:8、3:7、4:6、5:5の体積比で混合することによって調製した。従来の電解液は、表2に示すように、比較のために調製した。

【0036】

【表2】

電解液	[LiAsF ₆]	[LiPF ₆]	溶 媒 比
	M	M	EC:DMC:EMC:DEC
1	1.0		20:32:36:12
2	1.0		30:28:32:10
3	1.0		40:24:27:9
4	1.0		50:20:23:7
5	1.0		20:16:40:24
6	1.0		30:14:35:21
7	1.0		40:12:30:18
8	1.0		50:10:25:15
9		1.0	30:70

【0037】これらの電解液の導電性は、YSIモデル32導電率メーターを使用して-20℃~50℃の範囲の温度で記録した。結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

電解液導電率 (mS)

電解液	-20℃	-10℃	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
1	3.04	4.22	5.59	6.95	8.59	10.01	11.80	13.35
2	2.71	4.13	5.64	7.06	8.91	10.72	12.38	14.07
3	2.71	3.93	5.40	7.20	8.96	10.87	12.80	14.76
4	2.32	3.51	4.98	6.73	8.55	10.65	12.75	14.89
5	2.73	3.70	4.94	6.55	7.98	9.45	10.87	12.25
6	2.73	3.81	5.13	6.60	8.33	10.12	11.82	13.62
7	2.45	3.68	5.06	6.73	8.45	10.25	12.00	13.93
8	凍結	3.48	4.77	6.35	8.23	10.18	12.19	14.23
9	凍結	5.19	6.90	8.79	10.74	12.72	14.82	16.48

【0039】上記の結果より、従来の電解液9は、-20℃以外のすべての温度で新しく調製された電解液の導電性よりも高い導電性を示すことがわかる。-20℃において電解液9は凍結し、使用不可となる。また、電解液8は-20℃で凍結するが、電解液8のように50体積%のECを含む電解液4は、同じ温度でも凍結しなかった。これら2種類の電解液を比較すると、電解液4は電解液8よりも、より多くのDMC (MP=3℃) とより少ないDEC (MP=-43℃) を含んでいる。このことは、4要素カーボネートの電解液の凝固温度が最も低い融点の溶媒成分の比率に正比例しないことを示している。導電率の結果は、低温で電解液の導電率がECの比率に逆比例することを示している。換言すると、ECの比率が低くなればなるほど、電解液の導電率は高くなる。さらに、ECの比率の同様な電解液を比較すると、電解液の導電率はDMCの濃度に比例する（電解液1対5；2対6；3対7；4対8）。これは線形カーボネートの分子サイズが小さくなればなるほど、溶媒濃度が低くなり、電解液の導電率が高くなるという考察と矛盾しない。

【0040】また、上記電解液1～9の凝固点を調べた。これを表4に示す。

【0041】

【表4】

電解液の凝固点評価

電解液	凝固点
1	-55℃<-50℃
2	-60℃<-55℃
3	<-32℃
4	-25℃
5	-75℃<-60℃
6	-75℃<-60℃
7	<-32℃
8	-15℃
9	-11℃

【0042】上記のテスト結果は、電解液8および9は低温度 (<-15℃) での実施のためのリチウムイオン電池に使用できないことを示している。その他の電解液は-20℃以下のリチウムイオン電池において使用できる。

【0043】実施例III

リチウムイオン電池の調製および電気化学テスト

1. 電池の調製

アルミニウム箔上にLiCoO₂カソード混合物をキャストすることによってカソードを調製した。このカソード混合物は91%のLiCoO₂、6%のグラファイト添加材、3%のPVDFバインダーを含む。また、銅箔上に91.7%のグラファイトおよび8.3%のPVDFバインダーを含むアノード混合物をキャストすることによって同様にアノードを調製した。カソードとアノードとの間に一層のポリエチレンセパレーターを配置することによって電極集合体を得て、この集合体をゼリーロール配置に螺旋巻回し、AAサイズの円筒型ステンレス鋼製ケース内に収納した。表5に示すように、6種類の異なる電解液で電極集合体を活性化することによって、種々のグループのAA電池を得た。

50 【0044】

【表5】

グループ	電解液（#）	電池の#
1	1.0M LiPF ₆ /EC:DMC = 30:70(#9)	5
2	1.0M LiAsF ₆ /EC:DMC = 30:70	5
3	1.0M LiAsF ₆ /EC:DMC:EMC:DEC = 20:16:40:24(#5)	5
4	1.0M LiAsF ₆ /EC:DMC:EMC:DEC = 30:14:35:21(#6)	4
5	1.0M LiAsF ₆ /EC:DMC:EMC:DEC = 20:32:36:12(#1)	4
6	1.0M LiAsF ₆ /EC:DMC:EMC:DEC = 30:28:32:10(#2)	5

【0045】2. 室温サイクルテスト
 上記のようにして作製された電池を、室温で0.14C
 放電速度（1C速度=520mA）で4.1Vおよび
 2.75Vの間で充電/放電のサイクルを行った。電池
 を4.1Vで0.14C速度で充電し、次に、電流が初*

* 期電流の10%に落ちるまでその電圧を維持した。各グ
 ループの電池のサイクルの結果を、図1に示すととも
 表6にまとめる。

【0046】

【表6】

グループ	放電容量 (mAh)			50回サイクルにおける 容量保持 (%)	
	サイクル1	サイクル10	サイクル50	サイクル1 に対して	サイクル10 に対して
1	545	510	461	84.6	90.4
2	530	505	461	87.0	91.3
3	525	507	464	88.4	91.5
4	525	498	462	88.0	92.8
5	520	492	453	87.1	92.1
6	538	512	478	88.8	93.4

*グループ1、2、3および6のデータは、5つの電池の平均である。
 グループ4および5のデータは、4つの電池の平均である。

【0047】図1において、各曲線10、12、14、
 16、18および20は、グループ1～6の電池のサイ
 クル結果から作成した。6グループの電池すべてが同様
 のサイクル特性を示した。特に、本発明の非水性有機カ
 ーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化
 されたグループ3～6の電池は、従来型の2要素溶媒の
 電解液で活性化されたグループ1および2の電池と同様
 のサイクル特性を示した。

【0048】3. 種々の温度における放電速度能力
 サイクルテストの後、AA電池を室温で充電して、それ 40

らを室温、0℃、-20℃および-40℃で種々のC速
 度で放電させた。各テストにおいては、3つの電池を使
 用したが、室温でのテストだけは5つの電池を使用し
 た。室温放電速度容量0.14Cを100%基準とみな
 して、すべての他の放電状態の比較放電効率を計算し
 た。結果を、図2～5に示すとともに、表7～10にま
 とめる。

【0049】

【表7】

グループ	室温における放電速度効率(%)*						
	2.23C	1.12C	0.56C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	32.7	82.4	95.5	98.8	100.0	-	-
2	39.4	86.3	95.5	98.7	100.0	-	-
3	20.4	69.0	93.6	98.1	100.0	-	-
4	24.3	73.3	94.7	98.6	100.0	-	-
5	28.5	78.7	94.5	98.3	100.0	-	-
6	30.4	84.7	96.3	98.9	100.0	-	-
* 5つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。							

【0050】

* * 【表8】

グループ	0℃における放電速度効率(%)*						
	2.23C	1.12C	0.56C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	-	55.6	84.8	91.0	93.2	94.5	-
2	-	54.5	81.9	89.6	92.8	94.5	-
3	-	34.7	75.8	89.7	93.8	95.5	-
4	-	38.8	75.4	89.0	93.2	95.0	-
5	-	43.4	80.9	90.0	93.3	94.8	-
6	-	46.8	84.5	91.8	94.3	95.4	-
* 3つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。							

【0051】

* * 【表9】

グループ	-20℃における放電速度効率(%)*						
	2.23C	1.12C	0.56C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	-	-	4.6	6.0	6.7	7.4	8.5
2	-	-	3.6	4.9	5.7	6.4	7.7
3	-	-	9.2	66.0	85.3	91.2	94.7
4	-	-	12.0	61.7	79.7	87.8	92.8
5	-	-	25.2	72.8	86.5	91.0	93.7
6	-	-	26.2	71.5	85.5	90.5	93.7
* 3つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。							

【0052】

* * 【表10】

グループ	-40℃における放電速度効率(%)*						
	2.23C	1.12C	0.56C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	-	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0
2	-	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0
3	-	-	0.0	0.1	2.7	28.7	72
4	-	-	0.0	0.0	0.0	0.1	7.5
5	-	-	0.0	0.2	6.2	49.5	80.6
6	-	-	0.0	0.0	0.0	3.1	71.5
* 3つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。							

【0053】図2において、各曲線22、24、26、の電池の平均放電速度効率から作成した。図2は2要素28、30および32は、室温におけるグループ1～6 50 溶媒電解液で活性化されたグループ1および2の従来型

電池が、0.5Cよりも大きな放電速度における室温での本発明のグループ3～6の電池よりも良好な放電速度能力を与えることを示している。0.5Cよりも低い放電速度では、すべてのグループの電池は同様の放電効率を示した。

【0054】図3において、各曲線34、36、38、40、42、44および46は、0℃におけるグループ1～6の電池の平均放電速度効率から作成した。図3は2要素溶媒電解液で活性化されたグループ1および2の従来型電池が、0.5Cよりも大きな放電速度下における0℃における本発明のグループ3～6の電池よりも良好な放電速度能力を与えることを示している。0.5Cよりも低い放電速度では、すべての電池は同様の放電効率を示した。

【0055】図4において、各曲線46、48、50、52、54および56は、-20℃におけるグループ1～6の電池の平均放電速度効率から作成した。図4は-20℃において、2要素溶媒電解液で活性化された従来のグループ1および2の電池が、現実的な放電能力を与えないことを示している。これは電解液9が-11℃で凍結するという観測と矛盾しない。一方、本発明の非水性有機カーボネート溶媒から成る4要素混合物で活性化したグループ3～6の電池は、すべての速度テストにおいて良好な放電効率を示した。また、この結果は、本発明の電解液1および2で活性化したグループ5および6の電池が、本発明の電解液5および6で活性化したグループ3および4の電池よりも高い放電速度能力を有することを示している。

【0056】図5において、各曲線58、60、62、64、66および68は、-40℃におけるグループ1～6の電池の平均放電速度効率から作成した。この温度では、グループ1～6のいずれの電池も、0.1C放電速度よりも上では確認できる容量を放電できない。より低い放電速度では、グループ1および2の従来型電池は、確認できる容量を放電できない。一方、グループ3、5および6の電池は、かなり高い放電効率を示した。

【0057】この実施例のテスト結果は、効果的な電解液系が低温度におけるリチウムイオン電池の放電効率を有することを明らかに示している。本発明の非水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化した電池は、従来の電解液で活性化した同様の電極化学系からなる電池に関して、室温および0℃において比較可能な放電容量を与える。さらに、それらは-20℃以下において従来型の2要素溶媒の電解液で活性化した電池を越える能力の優れた放電速度を与える。-20℃以下では、グループ1および2の従来型電池は放電できない。

【0058】実施例IV

低温での充電/放電サイクル

低温放電速度容量テストの後、実施例IIIで作製した電池を0.14Cの放電速度で0℃および-20℃においてサイクルテストした。グループ1および2の従来型電池は、-20℃で放電できないことがわかっているので、室温および0℃でのみテストした。すべての他の電池は、室温0℃および-20℃においてテストした。

【0059】まず、グループ1および2の従来型電池を、室温において3回サイクルさせた。次に、24時間0℃において平衡状態に保った後、さらに、3回サイクルさせた。最後に、室温において、さらに3回サイクルさせた。本発明のグループ3～6の電池の場合、0℃テスト前のものを除いて同様の方法を使用し、その電池を-20℃においてテストした。

【0060】室温第1放電サイクル能力を100%基準とみして、すべての他の電池の効率を計算した。この結果を、図6にまとめる。各曲線70、72、74、76、78および80は、グループ1～6の電池の平均放電効率から作成された。すべてのグループの電池の場合、約95%の室温放電能力が0℃サイクルで実現された。グループ3および4の電池の場合、約70%の室温放電能力が-20℃のサイクルで実現された。グループ5および6の電池の場合、約75%の室温放電能力が-20℃で実現された。本発明の非水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化したリチウムイオン電池は、良好な容量効率で低温で充電/放電のサイクルを行なうことができることを示している。

【0061】実施例V

自己放電および容量回復の速度

セクション3の実施例IIIで説明した室温放電速度容量テストの後、グループ1、2、3および6からの各2個の電池とグループ4および5からの各1個の電池を自己放電テストに供した。この電池を0.14C放電速度下で4.1Vおよび2.75Vの間でサイクルさせ（これを第1サイクルとする）、次に、十分な充電状態になるまでそれらを充電した（これを第2サイクル充電とする）。次に、電池を30日間室温において開回路で貯蔵し、そして、放電させた（これを貯蔵放電後の第2サイクルとする）。これらの電池をもう一度サイクルさせた（これを第3サイクルとする）。この自己放電速度は、第1サイクル放電と第1サイクルの放電の容量を越える貯蔵放電後の第2サイクルとの間の容量差の比から計算した。容量回復の速度は、第1サイクルの放電の容量によって分けられた第3サイクルの放電の容量の比から算出した。結果を、表11にまとめる。

【0062】

【表11】

自己放電および容量の回復速度

グループ	自己放電 (%)	容量回復 (%)
1*	18.8	86.7
2*	13.8	91.0
3*	13.0	90.3
4*	14.2	88.9
5*	19.1	82.3
6*	13.1	90.3
* 2個の電池の平均データ		

【0063】表11のデータは、グループ1の従来型電池と同様の自己放電速度を示すグループ5の電池を除き、すべてのグループ電池がグループ1の電池よりも低い自己放電速度を示すことを表している。同様の傾向は、容量回復速度の場合にも観測される。この実施例は、本発明の非水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化されたリチウムイオン電池が、従来の2要素溶媒電解液で活性化された電池と比較して、同様またはそれよりも低い自己放電速度を示すことを表している。自己放電テスト後の容量回復速度は、すべてのグループの電池と比較できる。

【0064】上記実施例より本発明の非水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化されたリチウムイオン電池は、従来の2要素溶媒電解液で活性化された同様の電極化学系からなる電池と比較して、同様のサイクル挙動および低温度での優れた充電/放電*

*能力を示すことが明らかにわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術および本発明に従う種々の電解液で活性化されたリチウムイオン電池のサイクル結果から作成されたグラフである。

【図2】室温で放電された図1に記載の電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

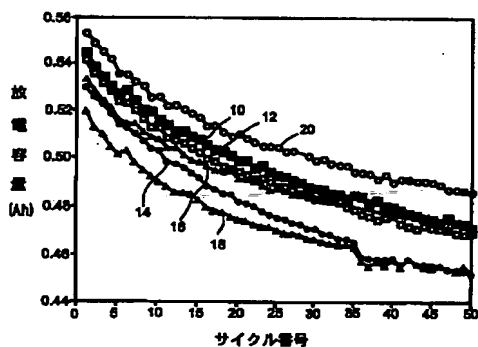
【図3】0℃で放電された図1に記載の電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

【図4】-20℃で放電された図1に記載の電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

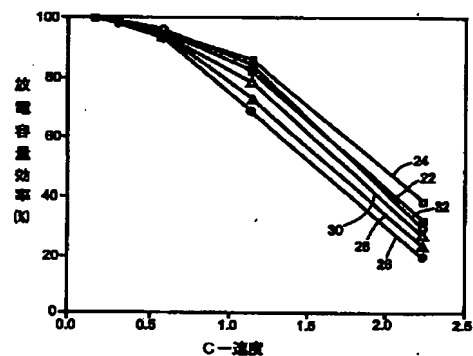
【図5】-40℃で放電された図1に記載の電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

【図6】種々の温度でサイクルされた図1で放電された電池の平均放電効率から作成されたグラフである。

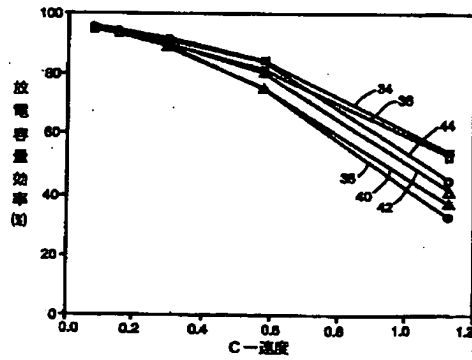
【図1】



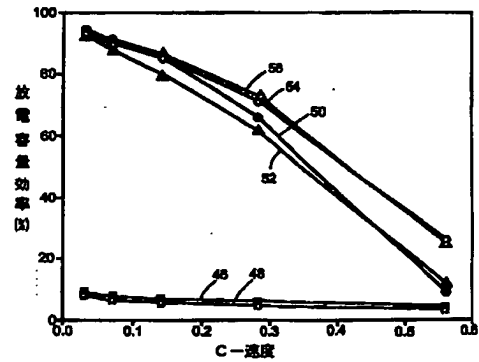
【図2】



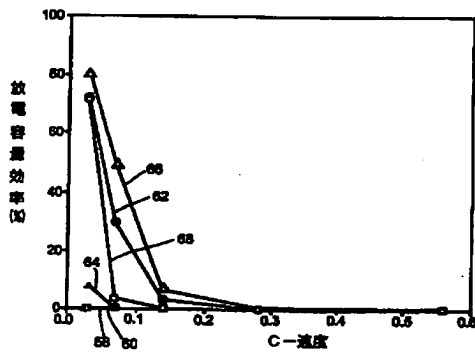
【図3】



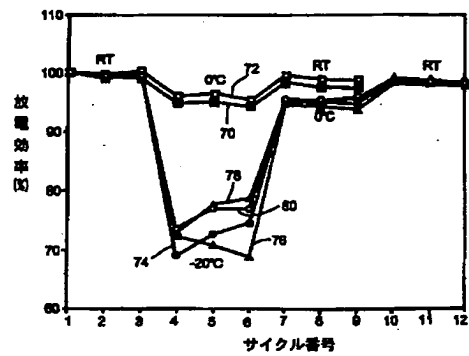
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成11年8月18日(1999. 8. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

*【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】再充電可能な電気化学電池の低温での放電のための非水性有機電解液

*

フロントページの続き

(72)発明者 エスター エス、タケウチ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、
イースト アムハースト、サン ラファエル
コート 35